PCT/JP00/02149 09/937885

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 26 MAY 2000

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

1999年 4月 2日

出 願 番 号 Application Number:

平成11年特許願第096565号

出 類 人 Applicant (s):

株式会社荏原製作所

PRIORITY DOCUMENT SO RAME HE DOK TRANSMITTED IN SOMBLIANCE WHERETE IT I LOOK (B)

2000年 5月12日

mmussions ateni Othice 近藤隆



【書類名】

特許願

【整理番号】

EB1896P

【提出日】

平成11年 4月 2日

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

F22B 13/00

【発明者】

【住所又は居所】

東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社 荏原製作

所内

【氏名】

蘇 慶泉

【発明者】

【住所又は居所】

東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社 荏原製作

所内

【氏名】

木下 和夫

【発明者】

【住所又は居所】

東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社 荏原製作

所内

【氏名】

大下 孝裕

【発明者】

【住所又は居所】

東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社 荏原製作

所内

【氏名】

三好 敬久

【発明者】

【住所又は居所】

東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社 荏原製作

所内

【氏名】

成瀬 克利

【特許出願人】

【識別番号】

000000239

【氏名又は名称】 株式会社 荏原製作所

【代表者】

前田 滋

【代理人】

【識別番号】

100091498

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡邉 勇

【選任した代理人】

【識別番号】 100092406

【弁理士】

【氏名又は名称】 堀田 信太郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100102967

【弁理士】

【氏名又は名称】 大畑 進

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 026996

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 9112447

【包括委任状番号】 9501133

【プルーフの要否】 要 【書類名】

明細書

【発明の名称】

可燃物のガス化による水素製造方法及び装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】 可燃物をガス化させるガス化工程と、該ガス化工程にて生成 したガスを精製して水素を製造するガス処理工程からなる水素製造方法であって

前記ガス処理工程は、前記ガス化工程で得られた生成ガスを水またはアルカリ性溶液と接触させてガス中の煤塵と塩化水素や硫化水素等の微量の酸性ガスとを吸収除去するガス洗浄工程と、該ガス洗浄工程にて洗浄された生成ガスを一酸化炭素吸着剤と接触させて一酸化炭素を吸着分離する一酸化炭素吸着工程とを含むことを特徴とする可燃物のガス化による水素製造方法。

【請求項2】 前記ガス洗浄工程の後に、前記洗浄された生成ガス中の一酸 化炭素を含酸素ガスとの触媒反応により選択的に酸化する選択酸化工程を設けた ことを特徴とする請求項1に記載の可燃物のガス化による水素製造方法。

【請求項3】 前記ガス洗浄工程の後又は前記選択酸化工程の前に、前記生成ガス中の一酸化炭素と水蒸気を触媒反応により水素ガスと二酸化炭素に変成する変成工程を設けたことを特徴とする請求項1又は2に記載の可燃物のガス化による水素製造方法。

【請求項4】 前記一酸化炭素吸着工程の前に、前記生成ガス中の二酸化炭素をアルカリ性吸収液と接触させて吸収分離する二酸化炭素化学吸収工程を設けたことを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の可燃物のガス化による水素製造方法。

【請求項 5】 前記一酸化炭素吸着工程の前に、前記生成ガス中の二酸化炭素を二酸化炭素吸着剤と接触させて吸着分離する二酸化炭素吸着工程を設けたことを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項に記載の可燃物のガス化による水素製造方法。

【請求項6】 前記一酸化炭素吸着工程の後に、前記生成ガス中の窒素とアルゴンを分離すると共に、水素ガスを昇圧する水素吸蔵合金を用いた水素精製工程を設けたことを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項に記載の可燃物のガ

ス化による水素製造方法。

【請求項7】 請求項1乃至6のいずれか1項に記載の方法で製造した水素 ガスを燃料電池に供給して発電することを特徴とする可燃物のガス化による発電 方法。

【請求項8】 前記燃料電池の冷却で回収される排熱を、請求項6に記載の 水素吸蔵合金による水素放出時の加熱熱源として用いることを特徴とする請求項 7に記載の可燃物のガス化による発電方法。

【請求項9】 前記燃料電池発電工程で用いる燃料電池は、固体高分子型燃料電池又は燐酸型燃料電池であることを特徴とする請求項7又は8に記載の可燃物のガス化による発電方法。

【請求項10】 可燃物をガス化させるガス化炉と、該ガス化炉にて生成したガスを精製して水素を製造するガス処理装置からなる水素製造装置であって、

前記ガス処理装置は、前記ガス化炉で得られた生成ガスを水またはアルカリ性 溶液と接触させてガス中の煤塵と塩化水素や硫化水素等の微量の酸性ガスとを吸 収除去する洗浄塔と、該洗浄塔にて洗浄された生成ガスを一酸化炭素吸着剤と接 触させて一酸化炭素を吸着分離する一酸化炭素吸着塔とを含むことを特徴とする 可燃物のガス化による水素製造装置。

【請求項11】 前記洗浄塔の後段に、前記洗浄された生成ガス中の一酸化 炭素を含酸素ガスとの触媒反応により選択的に酸化する選択酸化器を設けたこと を特徴とする請求項10に記載の可燃物のガス化による水素製造装置。

【請求項12】 前記洗浄塔の後段又は前記選択酸化器の前段に、前記生成ガス中の一酸化炭素と水蒸気を触媒反応により水素ガスと二酸化炭素に変成する変成器を設けたことを特徴とする請求項10又は11に記載の可燃物のガス化による水素製造装置。

【請求項13】 前記一酸化炭素吸着塔の前段に、前記生成ガス中の二酸化

t a sent sale star but

2 4 **65** 3 3 5 5 5 5

る水素製造装置。

7.津米恒・・1 ※ ※ 計 ※ 酸化型素吸着搽の前段に 前記生成ガス中の二酸化

炭素を二酸化炭素吸着剤と接触させて吸着分離する二酸化炭素吸着塔を設けたことを特徴とする請求項10乃至13のいずれか1項に記載の可燃物のガス化による水素製造装置。

【請求項15】 前記一酸化炭素吸着塔の後段に、前記生成ガス中の窒素とアルゴンを分離すると共に、水素ガスを昇圧する水素吸蔵合金を充填した合金収納容器を設けたことを特徴とする請求項10乃至14のいずれか1項に記載の可燃物のガス化による水素製造装置。

【請求項16】 請求項10乃至15のいずれか1項に記載の装置で製造した水素ガスを燃料電池に供給して発電することを特徴とする可燃物のガス化による発電システム。

【請求項17】 前記燃料電池の冷却で回収される排熱を、請求項15に記載の水素吸蔵合金による水素放出時の加熱熱源として用いることを特徴とする請求項16に記載の可燃物のガス化による発電システム。

【請求項18】 前記燃料電池は、固体高分子型燃料電池又は燐酸型燃料電池であることを特徴とする請求項16又は17に記載の可燃物のガス化による発電システム。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、可燃物のもつ化学エネルギーを水素ガスの形で回収する技術、さらには高効率で電気エネルギーに変換する、エネルギー変換技術に係り、特に可燃性廃棄物や石炭等の可燃物をガス化し、生成ガスから水素ガスを製造するシステム、さらには製造した水素ガスを燃料電池に供給して発電する発電システムに関するものである。ここで、可燃性廃棄物には都市ゴミ、固形化燃料、スラリー化燃料、古紙、廃プラスチック、廃FRP、バイオマス廃棄物、自動車廃棄物、廃木材等の産業廃棄物、低品位石炭、廃油等が含まれる。

[0002]

【従来の技術】

近年、環境保護の意識が高まる中、可燃性廃棄物をエネルギー源として発電を

行なう発電システムに関する様々な試みがなされている。その試みの一つとして、可燃物を加圧下でガス化し、得られた生成ガスでガスタービンを駆動しつつ、ガスタービン排ガスから排熱ボイラで熱回収して蒸気タービンを駆動し、ガスタービンと蒸気タービンの併用で複合サイクル発電を行って高効率発電を達成しようとする複合サイクル発電システムがある。

[0003]

しかしながら、上述の複合サイクル発電システムは、低カロリーのガスに適用 困難であるという欠点や、燃焼を伴う発電システムであるために窒素酸化物、硫 黄酸化物及びダイオキシン等の環境に悪影響を与える汚染物質を発生し、環境負 荷の増大をもたらすおそれがある。

一方、水素のもつ化学エネルギーを直接に電気エネルギーに変換する発電システムであり、効率が高く環境負荷が少ない燃料電池技術が開発されてきている。ところで、このような発電技術を生かすためには高品質の水素ガスの製造システムの開発及び水素ガスステーション等の水素に関連するインフラストラクチャー整備が不可欠である。とりわけ、燃料電池自動車や家庭発電システムに最適の固体高分子型燃料電池には硫化水素や一酸化炭素等の被毒ガス成分をほとんど含まない高濃度の水素ガスを供給する必要があるが、改質が比較的容易である天然ガスとメタノールを水素の原料として用いているのが現状である。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】

上述の事情に鑑み、本発明は、固形廃棄物焼却施設を水素ガスステーションあるいは環境を汚さない発電所に変えるべく、可燃物をガス化して生成したガスから燃料電池、とりわけ固体高分子型燃料電池に適した水素ガスを製造するシステム、さらには製造した水素ガスを燃料電池に供給し高効率でしかも環境負荷の少ない非焼却発電システムを提供することを課題とする。

果胡衣蜂汁。

前記課題を解決すべく本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、下記の知見を見出 で概念とおきのとは、一生は、土低品位出でから燃料電池発電に適した高 品質の水素ガスを効率よく製造する水素製造システム(図1に示すシステム)と、 該製造水素ガスを燃料とする燃料電池発電システム(図2に示すシステム)を 提供する本発明の完成に至った。即ち、本発明は以下(1)~(3)を基本とす るものである。

- (1)各々の不純物ガスをその分離特性によってグループ分けし、それぞれの分離特性と濃度範囲に応じて最適の分離技術を用いること。
- (2) 安価でエネルギー効率が高い送風機(ブロワ)又は単段型圧縮機で達成可能な常圧~4気圧程度の比較的低圧条件においてガス処理を行うこと。
- (3)電力を消費することなくガス中のN₂とArガスを分離すると共に水素ガスを昇圧する目的で水素吸蔵合金による水素精製工程を設け、水素吸蔵合金の水素放出時の加熱熱源として、燃料電池の排熱又はガス化工程で発生する熱エネルギーを利用すること。

[0006]

可燃物のガス化によって得られる生成ガスは可燃物の種類によって異なるが、一般に燃料ガス成分として水素と一酸化炭素がそれぞれ数パーセントから数十パーセント、主な非燃料ガス成分として二酸化炭素、窒素、アルゴン及び水蒸気がそれぞれ数パーセントから数十パーセント含まれており、また、微量の酸性ガス成分として硫化水素や塩化水素などが数 p p m から数千 p p m の濃度範囲において含まれている。

[0007]

ところが、燃料電池に供給する水素ガスとして高い水素濃度は勿論のこと、できるだけ低い一酸化炭素濃度が要求され、とりわけ固体高分子型燃料電池の場合には、一酸化炭素を100ppm以下、好ましくは10ppm以下にする必要がある。また、酸性ガス、特に硫化水素と塩化水素は燃料電池の電極触媒の他に、次工程の各種ガス吸収剤、吸着剤及び各種触媒を被毒するので、1ppm以下、好ましくは0.1ppm以下に取除くことが必要である。また、水素濃度を高めるために二酸化炭素、窒素及びアルゴンを分離することが必要である。さらに、水素吸蔵合金による水素生成工程を設ける場合には、二酸化炭素と水蒸気が水素吸蔵合金を被毒するので、それぞれを100ppm以下、好ましくは10ppm

以下に下げるのが望ましい。

[0008]

従来の水素精製技術では、一般に、水素以外の不純物ガスを単一の工程、例えば圧力スイング吸着(PSA)法または膜分離法による工程で分離除去する。しかし、この場合、高い圧力が必要なためエネルギー消費が大きい上、水素の回収率が低い問題がある。本発明においては、水素以外の不純物ガスを分離特性によって、酸性ガス、一酸化炭素、二酸化炭素と水蒸気、そして窒素とアルゴンの4つのグループに分け、それぞれの分離特性と濃度範囲に応じて最適の分離技術を用いる。

[0009]

硫化水素や塩化水素等の酸性ガスに対しては、洗浄工程を設けて洗浄水への溶解及び化学反応により洗浄除去する。

一酸化炭素に対しては、生成ガス中のCO濃度が5000ppm以下においては吸着負荷が小さいことから、CO吸着工程のみを設けて吸着分離する。該吸着工程でCO以外のガス、例えば窒素やアルゴンを吸着するとCO吸着能力が低下するので、COに対して選択吸着性を有する吸着剤を用いる。また、CO濃度が5000ppm以上になると、CO吸着工程だけでは吸着負荷が大きすぎるので、CO吸着工程の前段にCOの選択酸化工程を設ける。また、CO濃度が3%以上になると、COから水素を製造するメリットが生ずるので選択酸化工程の前段にさらに変成工程を設ける。なお、本発明においては、変成工程を設けてある実施形態においてはCO吸着工程で脱着により回収されたCOを洗浄工程に返送して回収し、また、変成工程を設けていない実施形態においては前記CO吸着工程で回収されたCOをガス化工程に返送して処理する。

[0010]

二酸化炭素及び水蒸気に対しては二酸化炭素化学吸収工程を設け、アルカリ吸

વી⊧ાં..

においては、ガス化工程又は燃料電池発電工程で大量に発生する排熱が利用でき ファル 豊宜、4 気圧程度の低圧条件下で吸収操作ができること、水素の回収率 が極めて高いこと、硫化水素や塩化水素等の酸性ガスがさらに吸収除去できること、そして分離回収されるCO2ガスが高純度のため高い商品価値を有することから、二酸化炭素化学吸収法を用いるのが好ましい。また、水素吸蔵合金による水素精製工程を設ける場合には二酸化炭素と水蒸気による水素吸蔵合金の被毒を防止するために、化学吸着工程の後段にさらに圧力スイング吸着(PSA)法による二酸化炭素吸着工程を設けて二酸化炭素及び水蒸気を100ppm以下、好ましくは10ppm以下に吸着除去する。また、化学吸収工程を設けずに、CO2をCO2吸着工程だけで分離することもできる。本発明におけるこの実施形態は水素の回収率が60~80%と低く、また回収されるCO2ガスの純度が低いため利用できない欠点がある反面、工程が簡潔になる利点がある。また、化学吸収工程が前段に設けてある場合にはCO2吸着工程の吸着負荷が非常に小さいので、CO2吸着工程と次工程のCO吸着工程を、それぞれの吸着剤を同一の吸着塔に充填することによって両工程を一体化することもできる。

[0011]

窒素とアルゴンに対しては、水素吸蔵合金の水素精製機能を利用した水素精製工程を設ける。N₂とArが非活性ガスであるため、吸着法または化学吸収法によって水素からこれらのガスを分離する場合、エネルギー効率が極めて低い。水素吸蔵合金による分離法は水素のほうを選択吸蔵するので、吸着法及び吸収法に比べてエネルギー効率が高く、同時に水素の昇圧ができる利点を併せ持っている。精製水素ガスを燃料電池発電の燃料ガスとして用いる場合、電池スタックの耐圧範囲内において水素圧力が高いほど発電効率が高くなる。

[0012]

従来では、ガスの分離操作には8気圧あるいはそれ以上の高い圧力が用いられることが多い。しかし、可燃物のガス化によって生成するガスは目的とする水素の濃度が50%以下と低いので、高圧条件下でガス分離を行うと大量のガスを昇圧することになり、大型の昇圧設備(多段型圧縮機)が必要の上、エネルギー消費が大になり、エネルギー効率が低下する。本発明においては、前述のようにガスをグループ分けして分離除去するので、安価でエネルギー効率が高い送風機(ブロワ)又は単段型圧縮機で達成可能な常圧~4気圧程度の低圧条件においてガ

ス処理を行うことができる。

[0013]

可燃物のガス化工程において、大量の熱エネルギーを発生し、該熱エネルギーを有効に利用することが重要である。また、燃料電池発電を行う時に、燃料ガスのもつ化学エネルギーを電気エネルギーに変換すると共に、電気エネルギーとほぼ同じ量の熱エネルギーに変換し、該熱エネルギーが電池の冷却排熱として回収される。しかし、燐酸型燃料電池、とりわけ固体高分子型燃料電池の場合は、電池作動温度が低いために回収される排熱が70~80℃程度の低位排熱であり、該排熱をいかに有効利用するかが、発電システムの総合エネルギー効率を向上させる上で極めて重要である。

本発明においては、電力を消費することなくガス中のN₂とArガスを分離すると共に水素ガスを昇圧する目的で、水素吸蔵合金による水素精製工程を設け、該工程の水素吸蔵合金の水素放出時の加熱熱源として、燃料電池発電工程を設ける実施形態においては前記燃料電池排熱を利用し、燃料電池を設けない実施形態においはガス化工程にて発生した熱エネルギーを利用する。

本発明はかくして、水素製造システム及び燃料電池発電システムのエネルギー効率を高め、経済性を改善する。

[0014]

以下、各工程について詳しく説明する。

1) ガス化工程

本発明のガス化工程には、低温ガス化炉を用いた1段ガス化工程と、低温ガス 化炉と高温ガス化炉とを用いた2段ガス化工程とがある。

1段ガス化工程においては、廃棄物からなる可燃物は流動層ガス化炉である低温ガス化炉に供給され、400℃から1000℃の温度域で熱分解を受け、水素と一酸化炭素、及び若干の炭化水素を含んだガスを生成する。この場合、投入時

には流動尿炉の他、ロータリーキルン、ストーカ炉等を用いても良いが、都市コ ・・・>: エヴェア マル エ鉄物を含む if 燃物を原料とする場合には、流動床炉 の方が望ましい。なぜなら流動床炉であれば炉から排出されるべき不燃物に未燃物が付着しないので、不燃物の処理、処分における問題が少ないからである。また流動床炉を採用する場合の層温は、熱分解を阻害しない範囲で低い方、具体的には400℃以上600℃以下で運転する方が、不燃物が酸化されないので再利用し易く、好ましい。

[0015]

2 段ガス化工程においては、可燃物を低温ガス化炉で400~1000℃で熱分解・ガス化して得られた生成ガスは、そのまま高温ガス化炉へ送られ、高温ガス化炉において1000~1500℃の温度で更にガス化され、低分子化される。高温ガス化炉の温度は、生成ガス中に含まれる灰分が溶融する温度以上に維持され、生成ガス中の80~90%の灰分はスラグ化され、溶融スラグとして系外に排出される。生成ガス中の有機物、炭化水素は高温ガス化炉内で完全に水素、一酸化炭素、水蒸気、二酸化炭素にまで分解される。

[0016]

2) 洗浄工程

本発明においては、洗浄工程の洗浄塔にてガスを洗浄水と接触させて硫化水素や塩化水素等の酸性ガスをそれぞれ10ppm以下、望ましくは1ppm以下に除去する。洗浄水としては市水または工水でもよいが、水に0.05~5%の力性ソーダを添加したアルカリ性溶液がなお好適である。洗浄水として力性ソーダ溶液を用いる場合、酸性ガスが下記の中和反応によって吸収除去される。なお、生成ガス中の煤塵が次工程のガス流路閉塞をもたらすので、該工程にて洗浄除去する。

$$H_2S+2NaOH \rightarrow Na_2S+2H_2O$$
 (1)
 $HC1+NaOH \rightarrow NaC1+H_2O$ (2)
[0017]

3) 一酸化炭素吸着工程

本発明においては、水素ガス中の一酸化炭素濃度を100ppm、望ましくは 10ppm以下に保持するために、圧力スイング吸着(PSA)法による一酸化 炭素吸着工程を設ける。即ち、CO吸着剤を充填した吸着塔に前記ガスを導きガ ス中のCOを吸着分離する。COに対する吸着塔の吸着能力を最大に発揮するために、COに対して選択吸着性を示す吸着剤を吸着塔に充填するのが望ましい。即ち、吸着剤としてはCOに対する吸着力が比較的強く、一方でCO2、N2及びArに対する吸着力が弱い吸着剤であれば良く、例えばゼオライトモレキュラーシーブス又はカーボンモレキュラーシーブス又は活性炭又は活性アルミナが好適であり、COに対し親和力を示す薬剤によって前記吸着剤を改質したCO選択吸着剤がさらに好適である。吸着温度は低いほど有利であるが、温度制御が比較的容易な25~40℃の範囲が好適である。ガス圧力はいうまでもなく高いほど有利であるが、本発明においては、比較的強力な吸着剤を使用するため常圧~4気圧程度の低圧領域でもCOを十分に吸着分離できる。また、用いる吸着剤が吸着飽和したら、真空ボンプにより減圧脱着を行い、脱着したCOガスを洗浄工程の入口またはガス化工程に返送して回収する。真空ポンプによって脱着圧力を下げていくにつれて、吸着圧と脱着圧との圧力差が拡大するので、吸着塔の処理能力が向上する反面、真空ポンプの電力消費が増大することから、脱着圧力は100~10Torrの範囲が望ましい。

[0018]

4) 選択酸化工程

本発明においては、洗浄ガス中の一酸化炭素濃度が0.1%以上の場合には、選択酸化工程を設けて一酸化炭素を0.05%即ち5000ppm以下、望ましくは500ppm以下に下げる。即ち、選択酸化触媒を充填した選択酸化器に前記ガスを導きながら酸素又は空気を供給して下記の選択酸化反応を行う。

$$CO+1/2O_2 \rightarrow CO_2 \qquad (4)$$

供給する酸素の量は多い程一酸化炭素の残留濃度が低くなるが、水素吸蔵合金による水素精製工程を設ける実施形態においては過剰の酸素ガスが水素吸蔵合金を被毒させるおそれがあるので、一酸化炭素に対して1当量前後が望ましい。ま

自金系触媒又はアルミナ担体に金を担持させた金触媒等が好適である

[0019]

5) 変成工程

本発明においては、洗浄ガス中の一酸化炭素濃度が3%以上の場合には一酸化炭素を1%以下、望ましくは0.5%以下に下げると同時に目的ガス成分である水素の濃度を増加させる目的で、変成工程を設ける。即ち、変成触媒を充填した変成器にて下記の変成反応(シフト反応とも云う)を行う。

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$$
 (3)

反応に必要な水蒸気として生成ガス中の水蒸気成分を利用する。上記変成反応は発熱反応なので、反応温度を低くすれば一酸化炭素の平衡濃度が低くなるが、逆に反応速度が遅くなるので、反応温度として200~250℃の範囲が望ましい。触媒としては変成反応を促進するものであれば種類と形状のいずれも限定されるものではないが、前記温度範囲に適した触媒としてCu-Zn系変成触媒などが挙げられる。

[0020]

なお、ガス化工程のガス化温度が比較的低く、例えば700℃以下だと、ガス 化工程で水性ガス反応等のガス反応が十分に進行しないために、生成ガス中にメ タンやタール等の炭化水素成分が残る場合がある。この場合、前記変成工程の前 段に改質工程を設けることが出来る。即ち、改質工程において700~1000 ℃で改質触媒作用の下、炭化水素成分を水蒸気と反応させて分解すると共に水素 と一酸化炭素を生成する。

[0021]

6) 二酸化炭素化学吸収工程

本発明においては、二酸化炭素化学吸収工程を設け、吸収塔にてガスと吸収液を接触させてCO2を吸収分離する。吸収液としては熱炭酸カリウム吸収液またはアルカノールアミン吸収液が好適であり、本発明においては、吸収能力が強いアルカノールアミン吸収液がなお好適であり、具体的な吸収剤としてモノエタノールアミン(MEA)、ジエタノールアミン(DEA)、メチルジエタノールアミン(MDEA)などが挙げられる。アルカノールアミン吸収液による吸着反応を下記に記す。

$$R - NH_2 + H_2 O + CO_2 \rightarrow R - NH_3 HCO_3$$
 (5)

[0022]

前記反応は放熱反応なので吸収温度が低い程有利であるが、温度制御が比較的容易な25~40℃の範囲が好適である。ガス圧力はいうまでもなく高いほど有利であるが、本発明においては、前記強力な吸収液を用いて、常圧~4気圧程度の低圧領域においてCO2を5000ppm以下、望ましくは100ppm以下に吸着分離する。また、前記吸収液が吸収飽和したら、吸収液を再生塔に移送し100~150℃の温度にて再生を行い、CO2ガスを回収すると共に、再生後の吸収液を吸収塔に返送する。再生時吸収液を加熱するのに必要な熱源として、ガス化工程で回収される蒸気を用いる。また、ガス中の水蒸気が該工程で凝縮により吸収温度の飽和蒸気圧まで除去され、残留の水蒸気は次の吸着工程またはその前処理装置にて吸着分離される。なお、硫化水素や塩化水素等の酸性ガスが該工程においてさらに吸収除去される。

[0023]

7) 二酸化炭素吸着工程

本発明においては、 CO_2 化学吸着工程の後に圧力スイング吸着(PSA)法による CO_2 吸着工程を設けて二酸化炭素及び水蒸気をさらに100ppm以下、望ましくは10ppm以下に吸着分離する。即ち、 CO_2 吸着塔に前記ガスを導きガス中の CO_2 を吸着剤と接触させて吸着分離する。 CO_2 に対する吸着塔の吸着能力を最大に発揮するために、 CO_2 に対して選択吸着性を示す吸着剤を吸着塔に充填するのが望ましい。即ち、吸着剤としては CO_2 に対する吸着力が比較的強く、一方でCO、特に N_2 とArに対する吸着力が弱い吸着剤であれば良く、例えばゼオライトモレキュラーシーブス又はカーボンモレキュラーシーブス又は活性炭又は活性アルミナが好適である。吸着温度は低いほど有利であるが、温度制御が比較的容易な $25\sim40$ 0の範囲が好適である。ガス圧力はいうまでもなく高いほど有利であるが、本発明においては、比較的強力な吸着剤を使用

^{() 2} ガスを大気放出する。真空ボンブによって脱着圧力を下げていくにつれて、 | 助きロレ聯着ロレの圧力差が地大するので吸着塔の処理能力が向上する反面、真

空ポンプの電力消費が増大することから、脱着圧力は100~10Torrの範囲が望ましい。なお、水蒸気を分別吸着するために、前記二酸化炭素吸着剤を充填した充填層の前段に、水蒸気を吸着するのに適した活性アルミナまたはシリカゲルなどの吸着剤の充填層を設けるとよい。

[0024]

本発明においては、二酸化炭素の化学吸収工程及び/又は吸着工程を、一酸化炭素の変成工程及び/又は選択酸化工程の後段で一酸化炭素吸着工程の前段に設けるのが下記の理由によるものである。即ち、一酸化炭素変成及び/又は選択酸化工程の前段に二酸化炭素化学吸収又は吸着工程を設けた場合、前記一酸化炭素変成工程及び/又は選択酸化工程において生成する二酸化炭素を除去できないか、一酸化炭素吸着工程で前記二酸化炭素を吸着すると該工程における吸着負荷の増加を招く。また、一酸化炭素吸着工程の後段に二酸化炭素化学吸収又は吸着工程を設けた場合、一酸化炭素吸着工程は大量の二酸化炭素化学吸収又は吸着工程を設けた場合、一酸化炭素吸着工程は大量の二酸化炭素共存下で行うことになるので、該工程の一酸化炭素に対する吸着効率が低下する。しかしながら、上記実施形態は言うまでもなく本発明の請求範囲に含まれるものである。

[0025]

8) 水素精製工程

本発明においては、H₂SとHC1がそれぞれ10ppm以下、望ましくは1ppm以下に、CO₂、CO及びH₂Oがそれぞれ100ppm以下、好ましくは10ppm以下に除去されたガスに対し、水素吸蔵合金による水素精製工程を設け、前記ガスを水素吸蔵合金を収容する容器に導き、水素を水素吸蔵合金に冷却しながら吸蔵して水素からN₂とArを分離し、次いで水素吸蔵合金の水素吸蔵館和後に合金容器から窒素ガスとアルゴンガスをパージしてから、水素吸蔵合金を加熱して水素を放出することによって、水素ガスを昇圧して水素タンクに貯蔵するか、又は水素タンクを経由して燃料電池発電工程に供給する。前記放出精製された水素ガス中の窒素及びアルゴンがそれぞれ100ppm以下に除去され、水素濃度が99.9%以上に達する。用いる水素吸蔵合金としては水素吸蔵容量が大きいものであれば何でもよいが、燐酸型燃料電池または固体高分子型燃料電池から発生する70℃ぐらいの低位排熱を水素放出時の加熱熱源として利用で

きるように、水素放出圧が70 $^{\circ}$ で1 $^{\circ}$ 10気圧、好ましくは3 $^{\circ}$ 6気圧の吸蔵・放出特性を有する水素吸蔵合金が望ましく、具体的な合金例としては1 $^{\circ}$ 6金や1 $^{\circ}$ 7 Fe合金が挙げられる。1 $^{\circ}$ 8分金による水素吸蔵・放出反応を下記に記す。

水素吸蔵反応: $LaNi_5 + 3H_2 \rightarrow LaNi_5 H_6 + b$ 熱 (6) 水素放出反応: $LaNi_5 H_6 \rightarrow LaNi_5 + 3H_2 + w$ 熱 (7) 【0026】

上記(6)式に示すように水素吸蔵反応が放熱反応のため、水素分圧が一定の場合、特に水素分圧が低い場合では水素吸蔵時において水素吸蔵合金を冷却して吸蔵温度を低く保つ必要がある。水素吸蔵温度が低いほど有利であるが、冷却水によって容易に保持できる25~35℃が好ましい。また、上記(7)式に示すように水素放出反応が吸熱反応なので放出水素の圧力を高くするには、水素放出時に水素吸蔵合金を加熱して放出温度を上げる必要がある。本発明においては、加熱熱源として、燃料電池発電工程を設けている実施形態においては燃料電池スタックの70℃前後の冷却水を、燃料電池発電工程を設けていない実施形態においてはガス化工程での回収蒸気を用いる。また、前記水素吸蔵合金を、熱交換のためのジャケットを設けた熱交換器形容器に収納し、水素の吸蔵と放出を連続的に行うために前記水素吸蔵合金収納容器を少なくとも2系列設け、電磁弁によって切替える。

[0027]

9) 燃料電池発電工程

本発明においては、燃料電池発電工程を設ける実施形態においては、ガス処理 工程で製造した水素ガスの温度が比較的低く、水素濃度が高くしかも一酸化炭素 の含有率が低いことから、用いる燃料電池として比較的低い温度で作動する燐酸 型燃料電池、とりわけ固体高分子型燃料電池が好適である。燐酸型又は固体高分

カソード反応: 「/2()₂+2H[†]+2e ・ H₂() 、 U=

即ち、水素ガスを燃料電池スタックのアノード極室に、空気又は酸素ガスをカソード極室にそれぞれ供給し上記電池反応により発電する。燐酸型燃料電池と固体高分子型燃料電池の作動温度がそれぞれ200℃前後と80℃前後であるが、前記電池反応が発熱を伴うので、前記作動温度を保つためにはスタックを冷却する必要がある。本発明においては、スタック冷却水を燃料電池発電工程と水素吸蔵合金による水素精製工程との間に循環することにより、スタック排熱を水素放出時の加熱源として利用する。また、燃料電池発電において発電効率を確保するために、スタックのアノード極室に送った水素ガスは100%消費せずに、30%程度を残しオフガスとしてスタックより排出するようにしているのが一般的である。本発明においては、前記オフガスを水素精製工程に導いて回収し、再度精製、昇圧してスタックに供給する。なお、オフガスに水蒸気が含まれている場合は、水素精製工程の前に水蒸気除去装置を設けることができる。

[0029]

【発明の実施の形態】

以下、本発明に係る可燃物のガス化による水素製造システム並びに燃料電池発電システムの実施形態を図1乃至図10を参照して説明する。図1乃至図10において、同一又は対応する工程又は部材には、同一の符号を付し、重複する説明を省略する。

図1は本発明の水素製造システムを示す概略図である。図示するように、本発明の水素製造システムにおいては、可燃物 a をガス化工程 1 でガス化し、得られた生成ガス b をガス処理工程 1 a で処理して水素ガス c を製造する。

図2は本発明の燃料電池発電システムを示す概略図である。図示するように、本発明の燃料電池発電システムにおいては、図1に示す工程によって得られた水素ガスcを燃料電池発電工程9に供給して発電する。

図3は、図1に示す水素製造システム及び図2に示す燃料電池発電システムにおけるガス処理工程を示す概略図である。図示するように、本発明のガス処理工程1aは、硫化水素や塩化水素の除去に係る洗浄工程2、一酸化炭素の分離に係る選択酸化工程4,変成工程3及び吸着工程7、二酸化炭素の分離に係る化学吸収工程5及び吸着工程6、そして窒素,アルゴンの分離に係る水素精製工程8の

組み合せによって構成される。

[0030]

図4は本発明の第1実施例である燃料電池発電システムの基本構成図である。 可燃物 a と酸素又は空気 1 3 をガス化工程 1 に供給し、可燃物 a が 6 0 0 から 1 400℃の温度域で熱分解を受けて生成ガス b と不燃物 1 2 を生成する。生成ガ スbをブロワ15で洗浄工程2の洗浄塔21に送り、洗浄塔21において生成ガ ス b を洗浄水 2 3 と接触させて、生成ガス中の硫化水素や塩化水素等の酸性ガス を10ppm以下、望ましくは1ppm以下に除去する。洗浄水23を循環ポン プ24によって洗浄塔21に循環させ、そして洗浄水23の一部を常時引抜くと 同時に同じ量の新しい洗浄水を補給する。洗浄工程2を出た洗浄ガス22を冷却 器43で30℃前後に冷却してから、一酸化炭素吸着工程7の吸着塔71に導き 、ここで一酸化炭素吸着剤と接触させて一酸化炭素を100ppm以下、望まし くは10ppm以下に吸着除去する。吸着塔71は少なくとも3系列の吸着塔か らなり、各系列の吸着塔が交互に吸着と脱着を繰返す。吸着塔 7 1 の吸着剤が吸 着飽和したら真空ポンプ73によって脱着再生を行い、脱着した一酸化炭素ガス 74をガス化工程1に返送する。次いで、一酸化炭素除去後のガス72を燃料電 池発電工程9の燃料電池スタック91のアノード極室に供給すると共に、空気9 2を空気ブロワ93によって電池スタック91のカソード極室に送って発電し、 アノード極室からアノードオフガス94が、カソード極室からカソードオフガス 95がそれぞれ排出される。発電に伴う電池スタックの発熱を冷却水96b,9 6 a によって冷却する。符号 9 7 は発電電力出力である。

[0031]

図5は本発明の第2実施例である燃料電池発電システムの基本構成図である。 前記第1実施例で説明した洗浄ガス22を熱交換器33を経由して変成工程3の 変成器31に導入し、洗浄ガス中の一酸化炭素と水蒸気を200~250℃、変

換器33で熱回収後、冷却器43でさらに300前後に冷却した後、ガス52を ***・アロロロット・で前記第1生編例で説明した一酸化炭素吸着工程7に送る

4. M. T.

[0032]

図6は本発明の第3実施例である燃料電池発電システムの基本構成図である。前記第2実施例で説明した変成後のガス32を熱交換器33で熱回収後、選択酸化工程4の選択酸化器41に導き、選択酸化器41において供給された酸素又は空気と100~150℃、選択酸化触媒作用下で反応させ、変成後のガス32中の一酸化炭素濃度を5000ppm以下、望ましくは500ppm以下に下げる。選択酸化工程4を出た選択酸化後のガス42を冷却器43で30℃前後に冷却した後、ガス52を第2ブロワ63によって前記第1実施例で説明した一酸化炭素吸着工程7に送る。

[0033]

図7は本発明の第4実施例である水素製造システムの基本構成図である。前記選択酸化工程4を出た選択酸化後のガス42を冷却器43で30℃前後に冷却した後、二酸化炭素化学吸収工程5の吸収塔51 aに送り、ここで再生後吸収液53 aと接触させて二酸化炭素を1000ppm以下、望ましくは100ppm以下に除去する。同時に、該工程で硫化水素や塩化水素等の酸性ガスがさらにそれぞれ1ppm以下に除去される。一方、吸収後吸収液53bを熱交換器54を経て再生塔51bに導き、ガス化工程から回収された蒸気57によって100~150℃に加熱し吸収液を再生すると共に炭酸ガス55を回収する。再生後吸収液を送液ポンプ56によって、熱交換器54を経て再び吸収塔51aに送る。

[0034]

二酸化炭素化学吸収工程 5を出た吸収後のガス 5 2 を第 2 ブロワ 6 3 によって一酸化炭素吸着工程 7 に導き、該工程で一酸化炭素を 1 0 0 p p m以下、好ましくは 1 0 p p m以下に除去した後、一酸化炭素除去後のガス 7 2 を水素精製工程 8 に送る。水素精製工程 8 は少なくとも 2 系列の水素吸蔵合金容器 8 1 a , 8 1 b と、少なくとも 1 系列の水素タンク 8 2 からなる。 2 系列の水素吸蔵合金容器 がそれぞれ水素吸蔵と水素放出を行い、水素吸蔵と放出の切替えは粗水素入口電磁弁 8 4 a , 8 4 b 、精製水素出口電磁弁 8 5 a , 8 5 b 、窒素,アルゴン出口電磁弁 8 6 a , 8 6 b によって行われる。ここでは、合金容器 8 1 a が水素放出

操作を、合金容器81bが水素吸蔵操作を行う場合について説明する。

[0035]

この場合、電磁弁84bを開いて一酸化炭素除去後のガス72を合金容器81bに導入し25~35℃の温度で水素を吸蔵する。冷却水88aを合金容器81bのジャケットに導入して水素吸蔵時発熱を冷却除去する。飽和吸蔵後に電磁弁84bを閉め電磁弁86bを開いて、合金容器81bの合金充填層の空隙にたまった窒素とアルゴンガス及びその他の微量不純物ガス83を放出する。一方、電磁弁84a及び86aが閉に、電磁弁85aが開になっている合金容器81aのジャケットに、ガス化工程で回収された120℃以上の蒸気89aを導入して水素吸蔵合金に吸蔵された水素を放出させ、放出した精製水素87aを水素タンク82を経由して、燃料電池等の需要先に供給する。精製水素ガス87a及び87bの純度と圧力はそれぞれ99.9%以上及び2気圧以上に達する。

[0036]

図8は本発明の第5実施例である水素製造システムの基本構成図である。前記選択酸化工程4を出た選択酸化後ガスの42を冷却器43で30℃前後に冷却した後に、第2ブロワ63によって二酸化炭素吸着工程6の吸着塔61に送り、二酸化炭素吸着剤と接触させてガス中の二酸化炭素を100ppm以下、望ましくは10ppm以下に吸着除去する。吸着塔61は少なくとも3系列の吸着塔からなり、各系列の吸着塔が交互に吸着と脱着を繰返す。吸着塔61の吸着剤が吸着飽和したら真空ポンプ64によって脱着再生を行い、脱着した二酸化炭素を大気放出する。次いで、二酸化炭素除去後のガス62を前記第4実施例で説明した一酸化炭素吸着工程7の吸着塔71に送る。

[0037]

図9は本発明の第6実施例である水素製造システムの基本構成図である。本実施例では、前記第4実施例で説明した二酸化炭素化学吸収工程5を出た二酸化炭

ppm以下に下げる。なお、本実施例では、二酸化炭素の大部分を二酸化炭素化 学吸収工程 5 で吸収分離しているので、二酸化炭素吸着工程 6 に対する二酸化炭 素吸着負荷が非常に小さい。そのため、二酸化炭素吸着剤と一酸化炭素吸着剤を同一の吸着塔に充填することによって該二つの工程を一つの工程にすることができる。充填方法としては二酸化炭素吸着剤と一酸化炭素吸着剤を均一に混合充填するか、又はそれぞれを層状に充填して層を上下に重ねる。

[0038]

図10は本発明の第7実施例である燃料電池発電システムの基本構成図である。前記第6実施例で説明した精製水素ガス87bを燃料電池9の燃料電池スタック91のアノード極室に供給して発電する。本実施例では、スタック91のアノード極室から出たアノードオフガス94を水素精製工程8に導き水素ガスを回収する。前記オフガス94に水蒸気が含まれている場合は脱湿装置を別途設けて水蒸気を予め取除くことができる。また、スタック91の冷却水96aを水素精製工程8の合金容器81aのジャケットに導入して水素吸蔵後の水素吸蔵合金を加熱し精製水素87aを放出させる。一方、合金容器81aのジャケットを出たスタック冷却水96bを、再びスタック91を冷却するためにスタック91に循環する。スタックの冷却温度と水素吸蔵合金の水素放出温度の一例として、前記燃料電池スタック91を出たスタック冷却水96a(出口)、即ち水素吸蔵合金容器81aのジャケット入口温水の温度が75℃であり、スタック冷却水96b(入口)、即ち水素吸蔵合金容器81aのジャケット出口温水の温度が70℃であってよい。

[0039]

次に、本発明のガス化工程の詳細を図11乃至図14を参照して説明する。

図11は本発明のガス化工程を実施する装置の第1実施例を示す図である。図11に示すように、原料フィーダ101から流動層ガス化炉である低温ガス化炉102に供給された可燃物 a は400℃から1000℃の温度域で熱分解を受け、燃料電池発電のための有効ガス成分である水素と一酸化炭素、及び若干の炭化水素を含んだガスを生成する。この場合、投入時の温度から400℃~1000℃への昇温は、可燃物 a を部分燃焼させることにより行う。また可燃物 a 中に混入した不燃物は、ガス化炉102から排出される。低温ガス化炉には流動床炉の他、ロータリーキルン、ストーカ炉等を用いても良いが、都市ゴミのように不定

形で、かつ不燃物を含む可燃物を原料とする場合には、流動床炉の方が望ましい。なぜなら流動床炉であれば炉から排出されるべき不燃物に未燃物が付着しないので、不燃物の処理、処分における問題が少ないからである。また流動床炉を採用する場合の層温は、熱分解を阻害しない範囲で低い方、具体的には400℃以上600℃以下で運転する方が、不燃物が酸化されないので再利用し易く、好ましい。

[0040]

低温ガス化炉102から出た生成ガスと灰分等の固形分は集塵装置103に送られるが、この時の集塵装置の入口温度は400℃以上650℃以下に保たれている。低温ガス化炉102における下流部、即ちフリーボード部では、熱分解吸熱反応が進むため、ガス温度が流動層部よりも低下するので、たとえ流動層温度が950℃であっても、フリーボード部でのガス温度は650℃より低温になる可能性はあるが、ガス温度が高い場合には輻射ボイラを設けることで対応する。ガス温度が400℃以下になる場合には、タールトラブルを避けるためにフリーボード部に空気もしくは酸素を供給し、ガス温度を上げる必要がある。集塵装置としてはサイクロンを用いても良いが、集塵性能の高いフィルター方式を採用するのが望ましい。400℃~650℃といった温度域では、集塵装置として高温バグフィルターも用いることができるが、近年開発が急ピッチで進められているセラミックフィルターなどを用いても良い。集塵装置103で灰及びアルカリ金属塩類等の固形分が除去された生成ガスりは、前述したガス処理工程1aへ送られる。

[0041]

図12は本発明のガス化工程を実施する装置の第2実施例を示す図である。図 12は廃プラスチック等の発熱量の高い可燃物を原料とした場合の実施例を示す 。可燃物aを低温ガス化炉102で400~1000℃で熱分解・ガス化して得

ガス化炉115の温度は、生成ガス中に含まれる灰分が溶融する温度以上に維持され、作成ガス中の80~90%の灰分はスラグ化され、溶融スラグ126とし

て系外に排出される。生成ガス中の有機物、炭化水素は高温ガス化炉内で完全に水素、一酸化炭素、水蒸気、二酸化炭素にまで分解される。高温ガス化炉115で得られた生成ガスは、その後、輻射ボイラからなる排熱ボイラ119で650 で以下にまで冷却され、溶融アルカリ金属塩類を凝固させ、この溶融アルカリ金属塩類を集塵装置103で捕集する。一方、排熱ボイラ119で得られた蒸気は、蒸気タービンに供給され、動力回収される。

[0042]

有機物の完全分解と、固形分除去の完了した生成ガス b は、前述したガス処理工程 1 a へ送られる。図 1 2 に示すガス化工程において、高温ガス化炉 1 1 5 は燃料改質と灰のスラグ化という 2 つの機能を果たしている。このプロセスは灰がスラグ化でき、しかも灰をアルカリ金属塩類や低融点金属類とは別に取り出せるということで、灰処分の問題を軽減できるという大きなメリットがある。

[0043]

図13は第2実施例の主要構成機器の典型的な形状を示したものである。低温ガス化炉102は内部旋回流を有する円筒形流動床炉であり、原料の炉内拡散性を高めて安定したガス化を行わせている。炉内中央の流動媒体が沈降している部分には酸素を含まないガスを供給し、炉内周辺部にのみ酸素を供給することにより、低温ガス化炉内で発生したチャーの選択燃焼が可能になり、炭素転換率、冷ガス効率の向上に寄与する。また高温ガス化炉115は旋回型溶融炉である。

[0044]

図13に示す円筒形流動床炉を、以下に詳細に説明する。円筒形流動床炉の炉床には、円錐状の分散板106が配置されている。分散板106を介し供給される流動化ガスは、炉底中央部204付近から炉内へ上向き流として供給される中央流動化ガス207及び炉底周辺部203から炉内へ上向き流として供給される周辺流動化ガス208からなる。

[0045]

中央流動化ガス207は酸素を含まないガスからなり、周辺流動化ガス208 は酸素を含むガスからなっている。流動化ガス全体の酸素量が、可燃物の燃焼に 必要な理論燃焼酸素量の10%以上30%以下とされ、炉内は、還元雰囲気とさ れる。

[0046]

中央流動化ガス207の質量速度は、周辺流動化ガス208の質量速度より小にされ、炉内周辺部上方における流動化ガスの上向き流がデフレクタ206により炉の中央部へ向かうように転向される。それによって、炉の中央部に流動媒体(硅砂を使用)が沈降拡散する移動層209が形成されるとともに炉内周辺部に流動媒体が活発に流動化している流動層210が形成される。流動媒体は、矢印118で示すように、炉周辺部の流動層210を上昇し、次にデフレクタ206により転向され、移動層209の上方へ流入し、移動層209中を下降し、次に矢印112で示すように、分散板106に沿って移動し、流動層210の下方へ流入することにより、流動層210と移動層209の中を矢印118および112で示すように循環する。

[0047]

原料フィーダ101によって移動層209の上部へ供給された可燃物 a は、流動媒体とともに移動層209中を下降する間に、流動媒体のもつ熱により加熱され、主として揮発分がガス化される。移動層209には、酸素がないか少ないため、ガス化された揮発分からなる熱分解ガス(生成ガス)は燃焼されないで、移動層209中を矢印116のように抜ける。それ故、移動層209は、ガス化ゾーンGを形成する。フリーボード107へ移動した生成ガスは、矢印120で示すように上昇し、フリーボード107を経てガス出口108から生成ガスgとして排出される。

[0048]

49) As

移動層209でガス化されない、主としてチャー(固定炭素分)やタールは、 移動層209の下部から、流動媒体とともに矢印112で示すように炉内周辺部 の流動層210の下部へ移動し、比較的酸素含有量の多い周辺流動化ガス208

れ高温となる。高温になった流動媒体は、矢印118で示すように、傾斜壁20 ロニドロ反転され 移動層209へ移り、再びガス化の熱源となる。流動層の温

度は、400~1000℃、好ましくは400~600℃に維持され、抑制された燃焼反応が継続するようにされる。流動層ガス化炉の底部外周側の部分には、不燃物を排出するためのリング状の不燃物排出口205が形成されている。

[0049]

図13に示す流動層ガス化炉によれば、流動層炉内にガス化ゾーンGと酸化ゾーンSが形成され、流動媒体が両ゾーンにおいて熱伝達媒体となることにより、ガス化ゾーンGにおいて、発熱量の高い良質の可燃ガスが生成され、酸化ゾーンSにおいては、ガス化困難なチャーやタールを効率よく燃焼させることができる。それ故、廃棄物等の可燃物のガス化効率を向上させることができ、良質の生成ガスを生成することができる。もちろんこの流動層ガス化炉は第1実施例から第3実施例までの低温ガス化炉としても最適なものである。なお、低温ガス化炉には円筒形流動床炉に限ることなく、前の実施例と同様、キルンやストーカー方式の炉を採用しても良い。

[0050]

次に、旋回型溶融炉を説明する。高温ガス化炉115としての旋回型溶融炉は 垂直の軸線を有する円筒形の1次ガス化室115a、および水平からわずかに下 向きに傾斜した2次ガス化室115b、およびその下流に配され、ほぼ垂直の軸 線を有する3次ガス化室115cによって構成されている。2次ガス化室115 bと3次ガス化室115cの間にスラグ排出口142を有し、ここで大部分の灰 分はスラグ化して排出される。旋回型溶融炉に供給される生成ガスは1次ガス化 室115a内で旋回流を生じるよう、接線方向に供給される。流入した生成ガス は旋回流を形成し、ガス中の固形分は遠心力によって周辺の壁面に捕捉されるの でスラグ化率、スラグ捕集率が高く、スラグミストの飛散が少ないのが特長であ る。

[0051]

旋回溶融炉内には炉内を適正な温度分布に保つよう、複数のノズル134から酸素が供給される。1次ガス化室115a、2次ガス化室115bまでで完全に炭化水素の分解と灰のスラグ化を完了させるように温度分布を調整する。酸素の単独供給はノズルの焼損等を引き起こす恐れがあるので、必要に応じて蒸気等で

希釈して供給される。また、蒸気は蒸気改質による炭化水素の低分子化に寄与するので不足しないように供給しなければならない。なぜなら、炉内は高温であり、水蒸気が不足すると縮合重合反応により反応性の著しく劣るグラファイトが生成され、未燃損失の原因となるからである。

[0052]

スラグは2次ガス化室115bの下面を流下し、スラグ排出口142から溶融スラグ126として排出される。3次ガス化室115cはその下流に設けられた排熱ボイラからの輻射冷却によってスラグ排出口142が冷却されないようにするための干渉ゾーンの役割を果たすと共に、未分解ガスの低分子化を完了させる目的で設けられている。3次ガス化室115cの上端には生成ガスを排気する排気口144が設けられ、また下部には輻射板148が設けられている。輻射板148は輻射により排気口144から失われる熱量を減少させる機能を有する。なお符号132は始動バーナ、符号136は助燃バーナである。生成ガス中の有機物、炭化水素は高温ガス化炉内で完全に水素、一酸化炭素、水蒸気、二酸化炭素にまで分解される。高温ガス化炉115で得られた生成ガスは排気口144から排出され、その後、輻射ボイラからなる排熱ボイラ116で650℃以下にまで冷却され、溶融アルカリ金属塩類を凝固させ、この溶融アルカリ金属塩類を集塵装置103で捕集する。なお、高温ガス化炉は本旋回溶融炉に限られず、他の型式のガス化炉であってもよい。

[0053]

図14は本発明のガス化工程を実施する装置の第3実施例を示す図である。図14は高温ガス化炉の形状をスラグ排出に有利な形状に変えたものである。即ち、高温ガス化炉115は、上下の二段式に構成されており、生成ガスは高温ガス化炉115の上段側より流入して下段側に流れる。この場合、スラグが重力で落下する方向にガスも流れるので、流れが自然でスラグ排出口での閉塞トラブルが

144 /

[0054]

. 111

र प्रणास के देखें मुस्री

以上に説明したように、本発明によれば、可燃物をガス化し、生成したガスから燃料電池発電に適した高品質の水素ガスを低コストかつ高効率で製造することができる。そして、製造した水素ガスを用いて燃料電池発電を効率よく行うことができる。

本発明は、より具体的には以下に列挙する効果を奏する。

- (1)各々の不純物ガスをその分離特性によってグループ分けし、それぞれの分離特性と濃度範囲に応じて最適の分離技術を用いることができる。
- (2) 安価でエネルギー効率が高い送風機(ブロワ)又は単段型圧縮機で達成可能な常圧~4気圧程度の低圧条件においてガス処理を行うことができる。
- (3)電力を消費することなくガス中のN₂とArガスを分離すると共に水素ガスを昇圧する目的で水素吸蔵合金による水素精製工程を設け、水素吸蔵合金の水素放出時の加熱熱源として、燃料電池の排熱又はガス化工程で発生する熱エネルギーを利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明による水素製造システムの説明図である。

【図2】

本発明による燃料電池発電システムの説明図である。

【図3】

本発明の第1実施例である燃料電池発電システムの基本構成図である。

【図4】

本発明の第2実施例である燃料電池発電システムの基本構成図である。

【図5】

本発明の第3実施例である燃料電池発電システムの基本構成図である。

【図6】

本発明の第4実施例である水素製造システムの基本構成図である。

【図7】

本発明の第5実施例である水素製造システムの基本構成図である。

【図8】

本発明の第6実施例である水素製造システムの基本構成図である。

【図9】

本発明の第7実施例である水素製造システムの基本構成図である。

【図10】

本発明の第8実施例である燃料電池発電システムの基本構成図である。

【図11】

本発明のガス化工程を実施する装置の第1実施例を示す図である。

【図12】

本発明のガス化工程を実施する装置の第2実施例を示す図である。

【図13】

本発明の第2実施例の主要構成機器の典型的な形状を示した図である。

【図14】

本発明のガス化工程を実施する装置の第3実施例を示す図である。

【符号の説明】

- 1 ガス化工程
- 1 a ガス処理工程
- 2 洗浄工程
- 3 変成工程
- 4 選択酸化工程
- 5 二酸化炭素化学吸収工程
- 6 二酸化炭素吸着工程
- 7 一酸化炭素吸着工程
- 8 水素精製工程
- 9 燃料電池発電工程
- 12 不燃物
- 21 ガス洗浄塔
- ○○ 浩浄後ガス

特平11-096565

- 23 洗浄水
- 24 洗浄水ポンプ
- 31 変成器
- 32 変成後ガス
- 33 熱交換器
- 4 1 選択酸化器
- 42 選択酸化後ガス
- 4 3 冷却器
- 44 空気又は酸素
- 5 1 a 二酸化炭素吸収塔
- 51b 吸収液再生塔
- 52 二酸化炭素吸収後ガス
- 53a 再生後吸収液
- 53b 吸収後吸収液
- 54 熱交換器
- 55 回収炭酸ガス
- 56 吸収液送液ポンプ
- 57 再生加熱用蒸気
- 58 凝縮水
- 61 二酸化炭素吸着塔
- 62 二酸化炭素除去後ガス
- 63 第2ブロワ
- 64 第1真空ポンプ
- 65 炭酸ガス
- 71 一酸化炭素吸着塔
- 72 一酸化炭素除去後ガス
- 73 第2真空ポンプ
- 74 一酸化炭素
- 81a,81b 水素吸蔵合金充填容器

特平11-096565

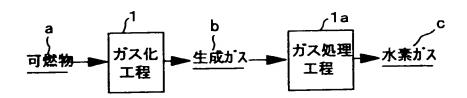
- 82 水素タンク
- 83 窒素、アルゴンガス
- 84a,84b 粗水素入口電磁弁
- 85a, 85b 精製水素出口電磁弁
- 86a,86b 窒素、アルゴン出口電磁弁
- 87a, 87b 精製水素
- 88a 水素吸蔵時冷却水入口
- 88b 水素吸藏時冷却水出口
- 89a 水素放出時温水又は蒸気入口
- 89b 水素放出時温水又は蒸気出口
- 91 燃料電池スタック
- 92 空気
- 93 空気ブロワ
- 94 アノードオフガス
- 95 カソードオフガス
- 96a 燃料電池スタック冷却水出口
- 96b 燃料電池スタック冷却水入口
- 97 発電電力出力
- 101 原料フィーダ
- 102 低温ガス化炉
- 103 集塵装置
- 106 分散板
- 107 フリーボード
- 108 ガス出口
- 115 高温ガス化炉
- 115c 3次ガス化室
- ・・ロー 排動ボイラ

特平11-096565

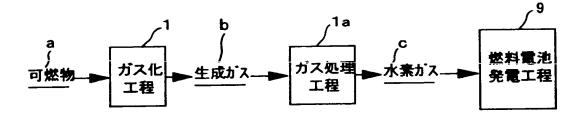
- 126 溶融スラグ
- 134 ノズル
- 136 助燃バーナ
- 142 スラグ排出口
- 144 排気口
- 148 輻射板
- 203 炉底周辺部
- 204 炉底中央部
- 205 不燃物排出口
- 206 デフレクタ
- 207 中央流動化ガス
- 208 周辺流動化ガス
- 209 移動層
- 210 流動層
 - a 可燃物
 - b 生成ガス
 - c 水素ガス
 - G ガス化ゾーン
 - S 酸化ゾーン

【書類名】 図面

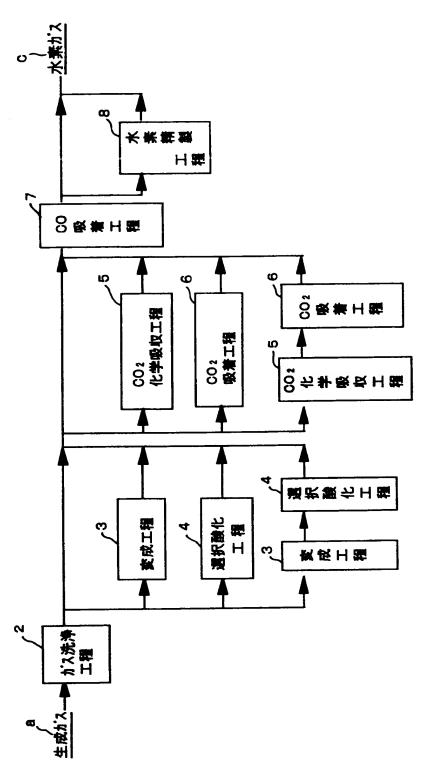
【図1】



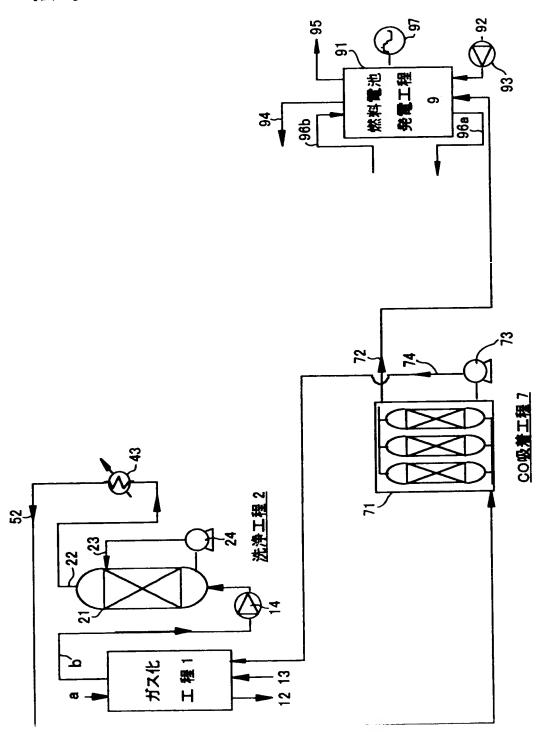
【図2】



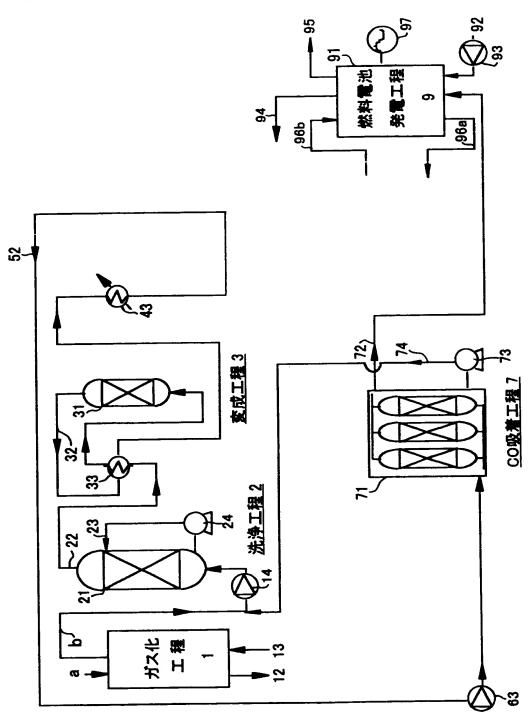
[図3]



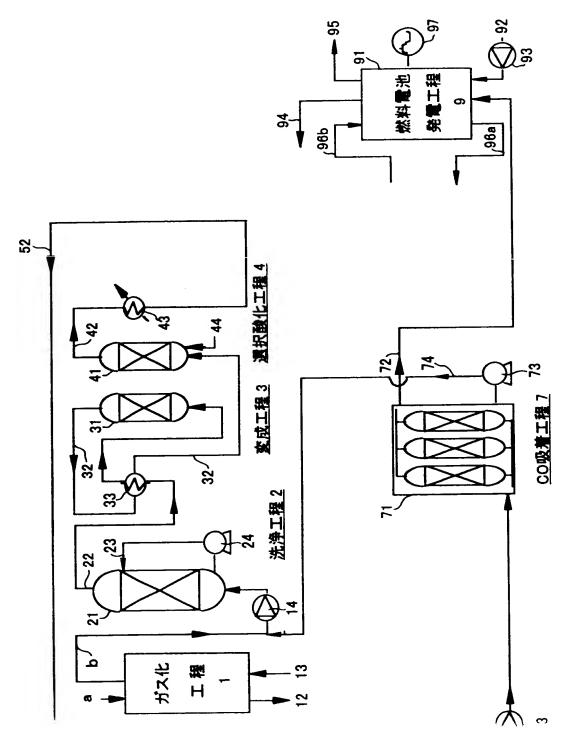
【図4】

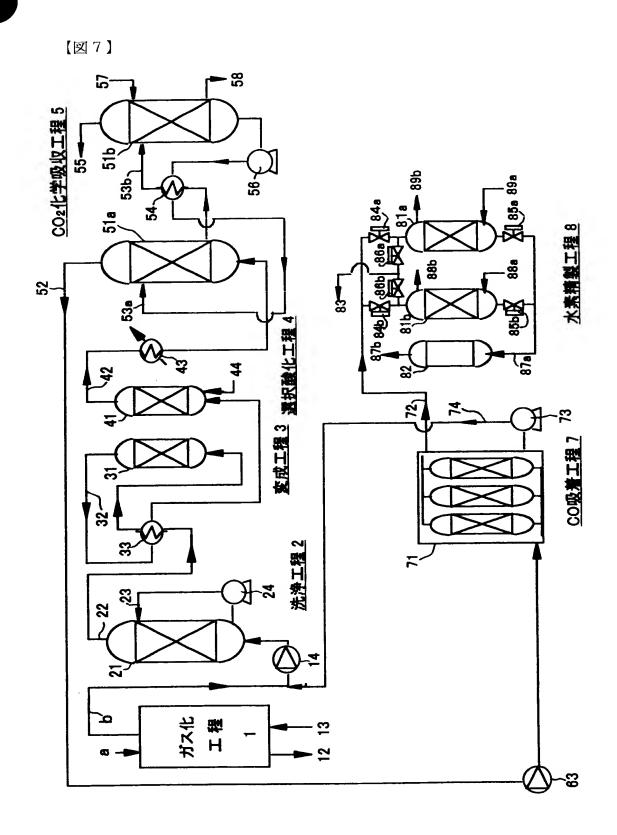


【図5】

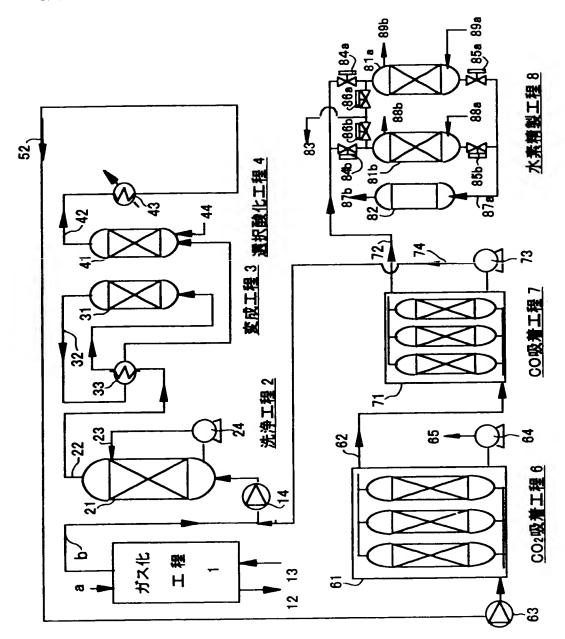




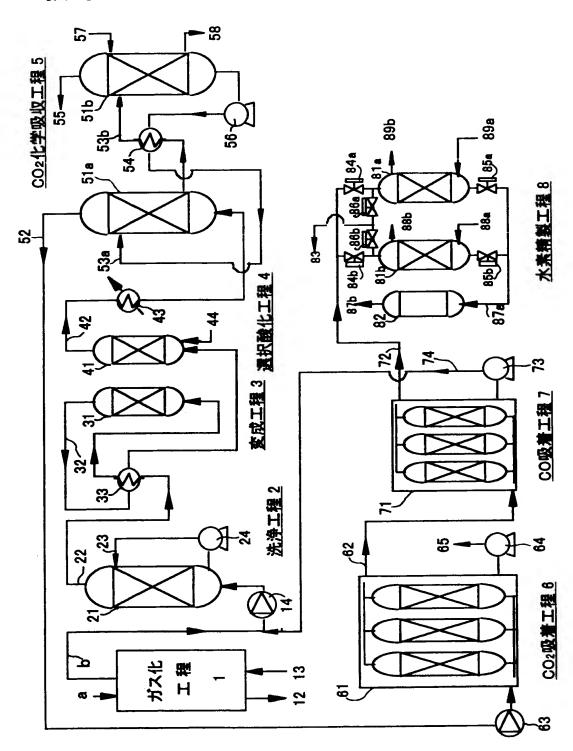




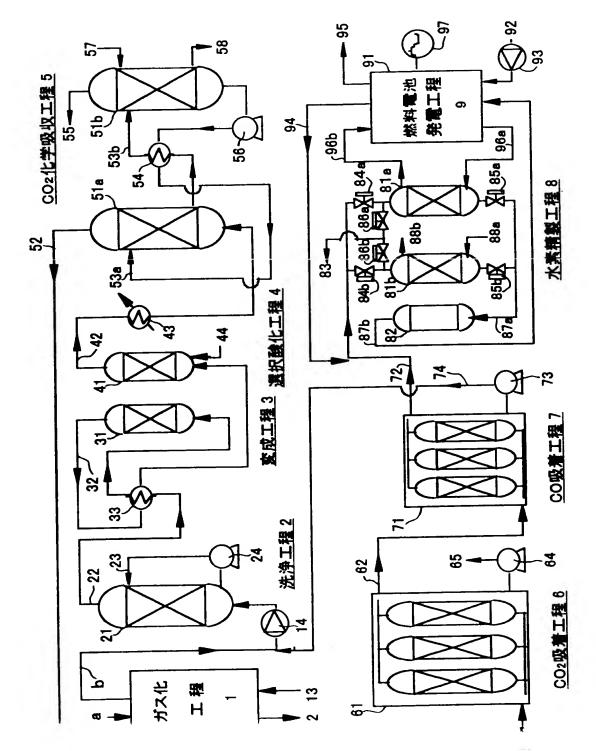
【図8】



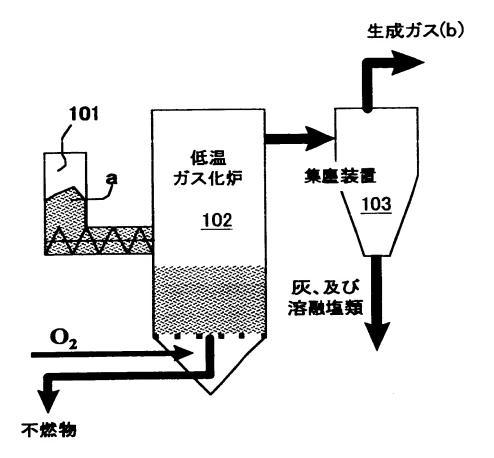
【図9】



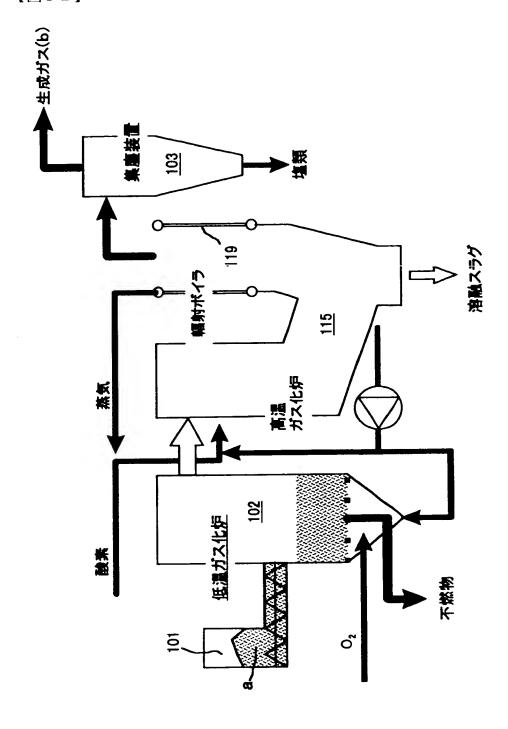
【図10】



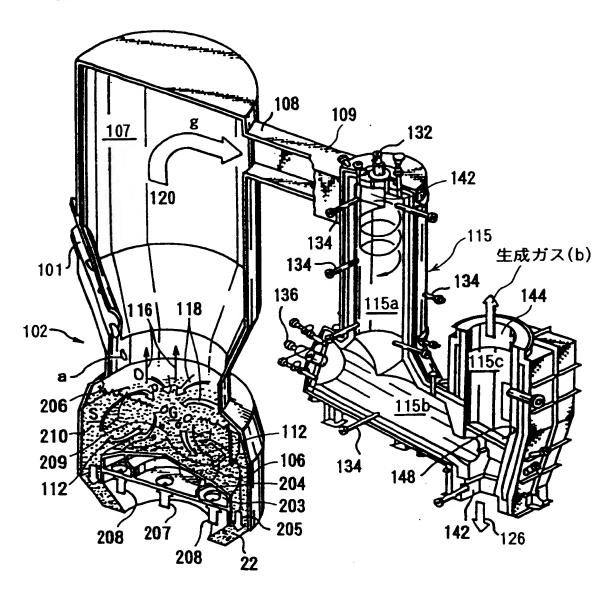
【図11】



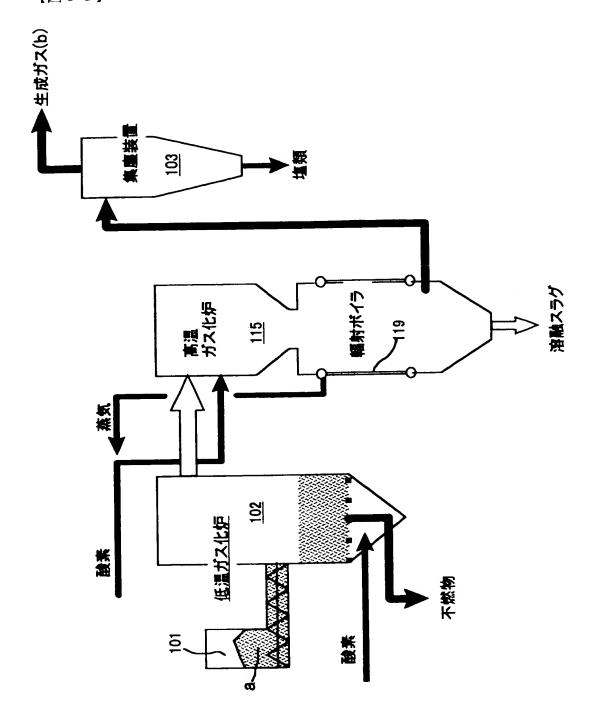
【図12】



【図13】



【図14】



【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 固形廃棄物焼却施設を水素ガスステーションあるいは環境を汚さない 発電所に変えるべく、可燃物をガス化して生成したガスから燃料電池、とりわけ 固体高分子型燃料電池に適した水素ガスを製造するシステム、さらには製造した 水素ガスを燃料電池に供給し高効率でしかも環境負荷の少ない非焼却発電システムを提供する。

【解決手段】 可燃物 a をガス化させるガス化工程1と、ガス化工程1にて生成したガスb を精製して水素を製造するガス処理工程1 a からなる水素製造方法であって、ガス処理工程1 a は、ガス化工程1で得られた生成ガスb を水またはアルカリ性溶液と接触させてガス中の煤塵と塩化水素や硫化水素等の微量の酸性ガスとを吸収除去するガス洗浄工程2と、ガス洗浄工程2にて洗浄された生成ガスb を一酸化炭素吸着剤と接触させて一酸化炭素を吸着分離する一酸化炭素吸着工程7とを含む。

【選択図】

図3

出願人履歴情報

識別番号

[000000239]

1. 変更年月日

1990年 8月31日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区羽田旭町11番1号

氏 名

株式会社荏原製作所

